

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59331

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 292/00

識別記号

MCQ

庁内整理番号

7537-4J

F I

C 0 8 F 292/00

技術表示箇所

MCQ

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-24506

(22) 出願日 平成8年(1996)2月9日

(31) 優先権主張番号 特願平7-172771

(32) 優先日 平7(1995)6月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 池田 勇人

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 浅子 佳延

茨城県 つくば市観音台1丁目25番12号

株式会社日本触媒内

(72) 発明者 安道 信行

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

最終頁に続く

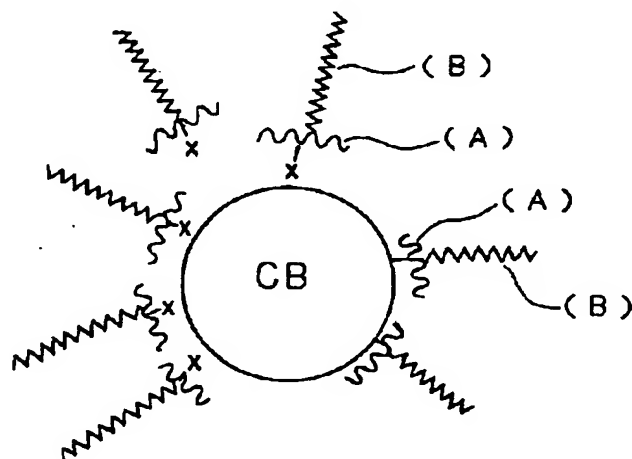
(54) 【発明の名称】 カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高いカーボンブラック含有率を有する一方で各種目的媒体への分散性に優れた新規なカーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法を提供する。

【構成】 目的媒体に対する分散性の改良されてなるカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法であって、前記目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント (A) と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント

(A) よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント (B) とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 目的媒体に対する分散性の改良されてなるカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法であって、

前記目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント (A) と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント

(A) よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント (B) とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 2】 前記セグメント (A) の有する反応性基が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種または 2 種以上のものである請求項 1 に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 3】 前記セグメント (A) が少なくとも反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られ、炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するものである請求項 1 または 2 に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 4】 前記セグメント (A) が、少なくとも反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られ、重合鎖中に反応性基および芳香環を含有するものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 5】 前記セグメント (A) が、芳香環を有するビニル系単量体を 50 モル%以上含みかつ反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られたものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 6】 前記セグメント (B) が、ポリシロキサン系構造、ポリ (メタ) アクリル系構造、ポリエーテル構造、ポリ (メタ) アクリロニトリル構造、ポリエステル構造、ポリアルキレン構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造からなる群から選ばれた少なくともいずれかのものを有するものである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 7】 カーボンブラックの平均粒子径が 0.0005 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  の範囲内である請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 8】 前記カーボンブラック 100 重量部に対して、前記重合体 1 ~ 1000 重量部がグラフト化されてなるものである請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 9】 カーボンブラックが、カルボキシル基を

2

有するものである請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 10】 カーボンブラックが pH 7 未満の酸性カーボンブラックである請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 11】 カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント (A') と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント (A') よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント (B') とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の製造方法により得られてなるカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項 13】 請求項 12 に記載のカーボンブラックグラフトポリマーを着色剤成分として含有してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 14】 請求項 12 に記載のカーボンブラックポリマーを含んでなる光硬化性樹脂組成物。

【請求項 15】 光硬化性樹脂組成物中にアルカリ可溶樹脂を配合してなることを特徴とする請求項 14 に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 16】 請求項 14 または 15 に記載の光硬化性樹脂組成物により形成されることを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリックス。

【請求項 17】 請求項 12 に記載のカーボンブラックグラフトポリマーを液相に分散させてなることを特徴とするインキ用組成物。

【請求項 18】 分散媒体となる樹脂成分とカーボンブラックとを、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント (A) と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント (A) よりも前記樹脂成分に対し高い親和性を示すセグメント (B) とを有するブロックないしグラフト型の重合体と共に、熔融混練することを特徴とするカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法、これにより得られるカーボンブラックグラフトポリマーおよびその用途、並びにカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、カーボンブラックにブロックないしグラフト型の重合体をグラフト化させることを特徴とする新規なカーボンブラックグラフトポリマーの製造技術に関する。本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、樹脂組成物、被覆組成物、インキ、感熱転写インク、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体用バックコート剤、静電荷像現像用トナー、塗料、高抵抗かつ遮光性

(3)

3

を必要とする材料、液晶用カラーフィルターのブラックマトリクス、人工大理石、プラスチックないしゴム成形材料等の着色剤、ポリオレフィンやポリエステル等のプラスチックないしゴムの改質剤ないし充填剤、面状発熱体、潤滑剤、トラクションドライブ流体、電気粘性流体や非線形光学材料などへ有用に用いることができる。

【0002】

【従来の技術】カーボンブラックは、着色性、導電性、耐候性、耐薬品性に優れるため、例えばプラスチックやエラストマーの補強剤や充填剤等種々の目的で幅広く使用されている。しかしながら、カーボンブラックは、その形状が粉状または粒状のため、単独で使用されていることが少なく、通常、ゴムや樹脂等の固状の基材または水や溶剤等の液体に均一に分散されてその特性を発揮する。しかし、カーボンブラックは、粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば有機高分子、水および有機溶剤等との親和性が弱いために、通常の混合または分散条件では、均一に混合または分散することが極めて困難であった。この問題を解決するために、カーボンブラック表面を各種の界面活性剤や樹脂で被覆して、固状または液状の基材との親和性を高めることにより、カーボンブラックの分散性を改良する検討が数多くなされている。

【0003】重合性単量体をカーボンブラック共存下に重合させることにより得られるカーボンブラックグラフトポリマーは、重合性単量体の種類を適当に選択することにより、親水性および／または親油性を適宜変えることができるため注目されている（例えば、特公昭42-22047号、特公昭44-3826号、特公昭45-17248号、特公昭46-26970号）。しかしながら、これらの方法で得られるカーボンブラックグラフトポリマーの収率は数%～10数%と低く、大半はビニル系ホモポリマーの形で存在し、カーボンブラックの表面処理効率は極めて低いものであった。このため、他の物質との親和性は期待した程には改良されず、混合または分散条件によって分散状態が異なる場合が多々あった。

【0004】この問題点を解決するために、エポキシ基やアジリジン基などの反応性基を分子内に有する重合体をカーボンブラックと反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーが提案されており（特公平2-24868号、特公平6-27269号）、このカーボンブラックグラフトポリマーは各種の物質への分散性が改良されたものであった。

【0005】しかしながら、このカーボンブラックグラフトポリマーは、該重合体がカーボンブラックとの反応性を有する官能基を有するもののその重合鎖が、親油性あるいは親水性のいずれかの特性しか有しないものであったため、カーボンブラックに対するグラフト効率という面と、当該グラフト化された重合鎖によって付与しようとする各種目的媒体への分散性向上という面の多くの

4

場合において相反する要求の双方を十分に満足することが困難であった。

【0006】それゆえ、①該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできない、②極性の高い媒体、例えばアルコール、セロソルブ系溶剤等、あるいは極性の低い媒体、例えば炭化水素系溶剤やシリコーン系溶剤等には十分な分散性を付与できない、③有機溶剤中でのグラフト化が難しいなどといった問題点を有していた。そのため、このカーボンブラックグラフトポリマーは、①液晶カラーフィルター用のブラックマトリクスなどのカーボンブラック含有量が大いことが望まれる用途には用いることができない、②電気粘性流体、半導体デバイス用封止剤などの電気絶縁性が大いことが望まれる用途には用いることができないといった、用途的な制約を受けるものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、新規なカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法、これにより得られるカーボンブラックグラフトポリマーおよびその用途、並びにカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、高いカーボンブラック含有率を有する一方で各種目的媒体への分散性に優れた新規なカーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法を提供することにある。

【0009】本発明のさらに他の目的は、樹脂組成物、ゴム組成物、被覆組成物、インキ、感熱転写インク、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体用バックコート剤、静電荷現像用トナー、塗料、液晶用カラーフィルター用のブラックマトリクス形成用組成物、潤滑剤、トラクションドライブ流体、電気粘性流体や非線形光学材料など各種媒体中への分散性に優れた有用なカーボンブラックグラフトポリマーを提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的は、カーボンブラックが良好な分散性をもって含有されてなるカーボンブラック含有樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記

(1)～(18)により達成される。

【0012】(1) 目的媒体に対する分散性の改良されてなるカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法であって、前記目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

(4)

5

【0013】(2) 前記セグメント(A)の有する反応性基が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものである上記(1)に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0014】(3) 前記セグメント(A)が少なくとも反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られ、炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するものである上記(1)または(2)に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0015】(4) 前記セグメント(A)が、少なくとも反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られ、重合鎖中に反応性基および芳香環を含有するものである上記(1)~(3)のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0016】(5) 前記セグメント(A)が、芳香環を有するビニル系単量体を50モル%以上含みかつ反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られたものである上記(1)~(4)のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0017】(6) 前記セグメント(B)が、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリエーテル構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル構造、ポリエステル構造、ポリアルキレン構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造からなる群から選ばれた少なくともいずれかのものを有するものである上記(1)~(5)のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0018】(7) カーボンブラックの平均粒子径が0.0005~0.4 $\mu$ mの範囲内である上記(1)~(6)のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0019】(8) 前記カーボンブラック100重量部に対して、前記重合体1~1000重量部がグラフト化されてなるものである上記(1)~(7)のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0020】(9) カーボンブラックが、カルボキシル基を有するものである上記(1)~(8)のいずれかに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0021】(10) カーボンブラックがpH7未満の酸性カーボンブラックである上記(1)~(9)のいずれか一つに記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0022】(11) カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A')と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A

6

)よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B')とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0023】(12) 上記(1)~(11)のいずれかに記載の製造方法により得られてなるカーボンブラックグラフトポリマー。

【0024】(13) 上記(12)に記載のカーボンブラックグラフトポリマーを着色剤成分として含有してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0025】(14) 上記(12)に記載のカーボンブラックグラフトポリマーを含んでなる光硬化性樹脂組成物。

【0026】(15) 光硬化性樹脂組成物中にアルカリ可溶樹脂を配合してなることを特徴とする上記(14)に記載の光硬化性樹脂組成物。

【0027】(16) 上記(14)または(15)に記載の光硬化性樹脂組成物により形成されることを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリックス。

【0028】(17) 上記(12)に記載のカーボンブラックグラフトポリマーを液相に分散させてなることを特徴とするインキ用組成物。

【0029】(18) 分散媒体となる樹脂成分とカーボンブラックとを、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記樹脂成分に対し高い親和性を示すセグメント

(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体と共に、熔融混練することを特徴とするカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法。

【0030】

【作用】本明細書でいう「カーボンブラックグラフトポリマー」とは、カーボンブラック部分に重合体部分がグラフト化された微粒子をいう。カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックの一次粒子あるいは数個の凝集体に重合体がグラフト化されたものである。さらに、ここでいう「グラフト化」とは、ドネ(Jean-Baptiste Donnet)らがその著書「カーボンブラック」(1978年5月1日株式会社講談社発行)にて定義しているように、カーボンブラックのような基質に対する重合体の不可逆的な付加のことである。

【0031】不可逆的な付加反応を行うことによりカーボンブラック粒子表面部分に対し重合体部分を化学結合させることができ、これにより、上記両者を確実に結合させることができる。「グラフト化」に用いることができる付加反応には、求電子付加反応、ラジカル付加反応、求核付加反応、付加環化反応がある。

【0032】カーボンブラックは、通常数nm~数百nm

(5)

7

mの粒子径を持つ。しかし、カーボンブラックは粒子同士の凝集力が大きいので、通常数ミクロン以上の粒子径を持つ凝集体として取り扱われる。また、カーボンブラック同士の凝集力は、カーボンブラックと他の媒体との親和性に比べ著しく大きく、カーボンブラックをサブミクロンで媒体中に分散させることは非常に困難である。一方、カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックの粒子間に重合体部分が有効に入り込み、カーボンブラック同士の凝集力を弱めることができる。さらに、重合体部分が媒体と親和性のある時、カーボンブラックグラフトポリマーはサブミクロンで媒体中に分散できる。しかしながら、重合体部分が媒体と高い親和性を有していたとしても、カーボンブラック部分に重合体部分が有効にグラフト化されていないと、その特性は安定したものとはならずまたバラツキを生じやすくなり、一定レベルの親和性を得ようとするカーボンブラックグラフトポリマーにおけるカーボンブラック部分の含有量が低くなってしまいうという結果ともなり、その用途の上で制約を受けることとなる。

【0033】本発明者らは鋭意検討した結果、重合体部分を形成する重合体としてブロック型ないしはグラフト型のものを用いることで、より有効なグラフト化と各種媒体に対して従来のカーボンブラックグラフトポリマーに比較してより優れた分散性を有するカーボンブラックグラフトポリマーを得ることができることを見出した。すなわち、ブロック型ないしはグラフト型の重合体を、目的媒体に対する親和性の高いセグメント(B)と、このセグメント(B)よりも目的媒体に対する親和性の低いセグメント(A)とを有し、かつ前記セグメント(A)のみがカーボンブラックの表面官能基と反応してグラフト化に寄与する反応性基を有するように分子設計し、目的媒体若しくはこれに近い性状(極性)を持つ媒体からなる分散媒液中でグラフト化させるものである。

【0034】図1は、上記のように、目的媒体若しくはこれに近い性状を持つ媒体からなる分散媒液中で、カーボンブラックに上記した反応性基を有するブロック型ないしはグラフト型の重合体を反応させた際における、カーボンブラック表面近傍における状態を模式的に示す図である。本発明に係る重合体は、上記したように反応性基を有するセグメント(A)と目的媒体に親和性を有するセグメント(B)とからなるものであるため、反応系においては、図示するように、セグメント(B)が分散媒液中に向って伸びきった形となるよう配向するため、必然的にセグメント(A)がカーボンブラック粒子表面を取囲み、カーボンブラックとこの重合体がグラフト化するのに好適な反応場が提供されるため、有効なグラフト化がなされるものである。

【0035】これにより得られたカーボンブラックグラフトポリマーにおいて表面に結合したグラフト鎖は、目

8

的媒体に対する親和性の高いセグメント(B)が外側に露出するように配向されているので、目的媒体に対し高い親和性を示し、カーボンブラックグラフトポリマーはサブミクロン単位で媒体中に分散できるものである。

【0036】また、同様な考え方から、第2発明においては、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A')と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A')よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B')とを有する(換言すれば、カーボンブラックに対し親和性の高いセグメント(A')と目的媒体に対し親和性の高いセグメント(B')とを有する)ブロックないしグラフト型重合体を、カーボンブラックにグラフト化させるものである。反応系において、この重合体のセグメント(A')がカーボンブラック側に配向するため、当該セグメント(A')に存在する反応性基がカーボンブラック表面により有効にグラフト化される。これにより得られたカーボンブラックグラフトポリマーにおいて表面に結合したグラフト鎖は、目的媒体に対する親和性の高いセグメント(B')が外側に露出するように配向されているので、目的媒体に対し高い親和性を示し、カーボンブラックグラフトポリマーはサブミクロン単位で媒体中に分散できるものである。なお、この第2発明においては、第1発明とは異なり、必ずしも、セグメント(B')に親和性のある、ないし目的媒体若しくはこれに近い性状を持つ媒体からなる分散媒液中で、グラフト化を行なう必要はなく、当該重合体とカーボンブラックのみを熔融混練したり、あるいはセグメント(A')とセグメント(B')のいずれにもほぼ同等の親和性を示す分散媒液中で反応させることが可能であるが、より確実にかつ効率よくグラフト化させるためには、セグメント(B')に親和性のある分散媒液中にて行なうことが望ましい。なお、セグメント(A')の方に極端に高い親和性を示す分散媒液中では、せっかくセグメント(A')をカーボンブラックに対して親和性の高いものとしてもセグメント(A')が分散媒液側に配向し、有効なグラフト化がなされなくなるために好ましくない。

【0037】このように本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、重合体部分がより有効にグラフト化されかつより優れた分散性を有するので、従来のカーボンブラックグラフトポリマーと比較して、各種の媒体中に良好に分散でき、しかも、カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできる、カーボンブラック自体がもつ重合禁止効果を緩和させる、電気絶縁性を高くできる、有機溶剤中でもグラフト化が容易であるなどといった特徴を有し得るものとなる。

【0038】また、本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックと、該カーボンブラックに対する反応性基を有する上記したようなブロック型ないしはグラフト型重合体とを、例えば、混練、分散媒液

(6)

9

中での攪拌混合といった操作によりグラフト化することにより、簡便に得られる。

【0039】さらに、本発明のカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法においても、同様の考え方から、分散媒体となる樹脂成分とカーボンブラックとを、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記樹脂成分に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体と共に、溶融混練するものであるために、分散性に優れたカーボンブラック含有樹脂組成物が得られるものである。

【0040】以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。

【0041】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーを製造する上で用いられるカーボンブラックとしては、その表面にカルボキシル基、ヒドロキシ基等の官能基を有するものであれば特に限定されず、例えばファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等のいずれの種類のものを用いることができ、通常の市販品をそのまま使用できるが、中でもカルボキシル基を有するものが好ましい。さらにカーボンブラックとしてはpH7未満、特にpH1~5のカーボンブラックを用いることが好ましい。カルボキシル基を有するカーボンブラックは、酸性カーボンブラックとして容易に入手できるが、中性あるいは塩基性のカーボンブラックを酸化処理することにより得られたものも本発明における原料として好適に用いることができる。カーボンブラックが、カルボキシル基等の官能基を有していない場合、あるいはpH7以上である場合、グラフト化が有効に行なわれないことがある。なお、カーボンブラックのpHの試験法はJIS K 6211によるものである。

【0042】また、カーボンブラックの平均粒子径は0.0005~0.4 $\mu$ m、特に0.001~0.2 $\mu$ mの範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.0005 $\mu$ m未満のカーボンブラックは容易に得られないため、産業上意義が小さい。また、平均粒子径が0.4 $\mu$ mを越える場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマーに十分な分散性が付与できないことがある。

【0043】一方、このようなカーボンブラックにグラフト化されて重合体部分を形成するために用いられる重合体は、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも目的媒体に対する親和性の高いセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体である。

【0044】ブロックないしグラフト型重合体としては、図2(a)において示すA-B型ブロック共重合体、図2(b)において示すA-B型グラフト共重合体

10

といった単純な構造のものに限られず、図2(c)において示すB-A-B型ブロック共重合体、あるいはより高度な交互ブロック共重合体、図2(d)において示す複数のBセグメントがAセグメントにグラフトしてなる櫛形グラフト共重合体、さらには図2(e)において示す星形状のグラフト共重合体などといった各種のものが含まれる。なお、図中Xは反応性基を表す。図2(f)は、これらの各種のブロックないしグラフト型の重合体がカーボンブラック粒子(CB)表面へ結合した状態を表すものであるが、要は、カーボンブラック粒子表面に結合した状態で、少なくとも1つのセグメント(B)がカーボンブラック粒子表面より外側に向ってある程度の自由度をもって配向できるものであれば、ブロックないしグラフト型重合体はいかなる形態を有するものであってもよく、さらに例えば、セグメント(A)に分類されるものとして複数種のセグメントを有するものであっても(セグメント(B)についても同様)、セグメント(A)とセグメント(B)とは異なる性質、例えばこれらの中間的な性質を有する、あるいはグラフト鎖を延長する、グラフト鎖の媒体中での「ゆらぎ」(運動性)を高めないし低下させるなどといった機能を付する別種のセグメント(以下、(C)セグメントという。)を、これらセグメント(A)とセグメント(B)の中間に配したような形のものなどであってもよい。ここで(C)セグメントは反応性基を有しないものであっても有するものであってもよいが、一般には反応性基を有しないものとするのが、グラフト効率を高める上からは好ましいものと考えられる。さらに場合によっては、この

(C)セグメントに相互に架橋し得るような反応基等を導入しておくことも可能である。なお、説明の上から(C)セグメントと称したが、この(C)セグメントも大きく分ければ、上記したようなセグメント(A)かセグメント(B)のいずれかに分類されるものである。

【0045】このブロックないしグラフト型の重合体において、セグメント(A)中に含まれる反応性基としては、カーボンブラック表面に存在する官能基と反応して当該重合体のカーボンブラックへのグラフト化に寄与できるものであれば特に限定されるものではなく各種の反応性基を利用できる。

【0046】ここで、グラフト化をより確実かつ安定なものとするためには、重合体部分が共有結合を介してカーボンブラックに結合することが望まれ、特にエステル結合、チオエステル結合、アミド結合、アミノ結合、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合およびスルホニル結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合、さらには、エステル結合、チオエステル結合およびアミド結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合であることが望まれる。このような点も考慮すると、反応性基は、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よ



(7)

11

りなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものであることが望ましい。カーボンブラックに対する反応性基は必ずしもこれらのみに限定されるものではないが、これらの反応性基以外の基を有する重合体を用いる場合、使用できるカーボンブラックの種類に制限が生ずることがある。重合体が前記反応性基を有するものであることが好ましい理由は、使用できるカーボンブラックの種類や状態にかかわらず、温和な条件においてもカーボンブラックと重合体とが非常に高いグラフト化効率で付加反応することにある。特に、カーボンブラックが上記したようにカルボキシル基を表面官能基として有する場合、カルボキシル基が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基またはオキサゾリン基と熱反応により高収率で不可逆的付加反応を行ない、この付加反応により、カーボンブラック部分と重合体部分に上記した共有結合が形成されるゆえ望ましい。

【0047】なお、これらの反応性基の重合体（セグメント（A）部分）中への導入方法については後述する。

【0048】このような反応性基を有するセグメント

（A）は、そのセグメント鎖構造上で目的媒体に対し親和性の低いものとする必要がある。なお、ここでいう低い親和性とは、あくまで他方のセグメント（B）との対比による相対的なものであるため、目的媒体の種類あるいはセグメント（B）の構成いかんによって、セグメント（A）は各種の構成とすることができ、一概には特定できない。しかしながら、さらに別の観点からすると、前記セグメント（A）は、カーボンブラックに対し親和性が高いものとするのが、カーボンブラックに対してより良好な配向性を示すものとなるゆえに望ましい。この点から前記セグメント（A）は、その主鎖が炭素-炭素結合を主とするもの、より好ましくは、例えばベンゼン環、ナフタレン環、インデン環などのような芳香環を主鎖に含むもので、かつ前記したような反応性基を分子内に有するものとし、一方、前記セグメント（B）は、セグメント（A）よりも炭素-炭素結合の少ない、特に芳香環の少ない骨格構造、例えばポリシロキサン構造、あるいはエーテル結合、エステル結合等の炭素-炭素結合以外の結合を多く含むものとするのが望ましい。

【0049】ただ、セグメント（A）が実質的に高度の縮合多環構造のみで構成されてしまうとセグメント

（A）の剛直性が極端に高まることとなり、カーボンブラックへのグラフト時にカーボンブラック表面へのセグメント（A）の近接が困難な虞れがあるために、適度な線状構造を有することが望ましい。

【0050】上記したように、セグメント（A）の鎖構造は、カーボンブラックに付与しようとする分散性の面から選択されるセグメント（B）の鎖構造に応じて、適宜選択し得るものであり、例えば、スチレン系単量体、（メタ）アクリル系単量体、アルキレン系単量体などの単独もしくは共重合による各種ビニル系ポリマー、ポリ

12

エステル、ポリエーテル等の（上記反応性基を有する）重合鎖とすることができるが、このうち、ビニル系ポリマー、特に、芳香環を有するビニル系単量体成分を50モル%以上、より好ましくは、60モル%以上含むかつ反応性基を有するビニル系ポリマーであることが、目的媒体に応じて選択される各種のセグメント（B）との組合せが可能となるため望ましい。

【0051】さらに経済性等を考慮すると特に、スチレン系単量体および（メタ）アクリル系単量体を主とする単独ないし共重合ポリマー、特にスチレン系単量体成分を50モル%以上、さらには60モル%以上含む（上記反応性基を有する）重合鎖が望ましい。

【0052】しかしながら、本第1発明においては、反応性基を有するセグメント（A）は、そのセグメント鎖構造上で目的媒体に対しセグメント（B）より親和性の十分低いものとすれば、必ずしもセグメント（A）がカーボンブラックに対し親和性の高いものとしなくともよく、カーボンブラックに対してはセグメント（A）とセグメント（B）の親和性に実質的な差異がなくとも、あるいはセグメント（B）よりも親和性の低いものであっても十分に使用可能であり、場合によっては、セグメント（B）側を例えばスチレン系構造とすることも可能である。

【0053】一方、セグメント（B）は、目的媒体への分散性等、カーボンブラックに付与しようとする特性によって、例えば、ポリシロキサン系構造、ポリ（メタ）アクリル系構造、ポリアルキレングリコールなどのポリエーテル系構造、ポリエステル系構造、ポリアルキレン系構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造などを有する重合鎖から適当なものが選択される。

【0054】例えば、ポリシロキサン系構造鎖は、極性の低い媒体中への分散性を改善する目的、さらに撥水性、離型性、耐熱性、耐候性、柔軟性、低粘性等が優れていることや、低温脆性がないことを付与する目的で、また（メタ）アクリル系鎖は、種々の（メタ）アクリルエステル単量体成分を導入して、幅広い親水性-疎水性を付与する目的で（例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等を導入して親水性を高める。）、またポリアルキレングリコール鎖は、親水性、潤滑性、柔軟性、帯電防止等の特性を付与する目的で、それぞれ採用可能である。

【0055】このような反応性基を有するセグメント（A）と目的媒体に対して高い親和性を有するセグメント（B）とを有するブロックないしグラフト型の重合体を得る方法としては、特に限定されず、公知の種々のブロックないしグラフト型重合体の重合技術と、反応性ポリマーの製造技術を適当に組合せることで製造することができる。

【0056】グラフト型の重合体を得る方法としては、

(8)

13

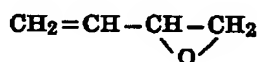
例えば、グラフト鎖となる高分子量体の存在下に、重合開始剤及び重合性単量体を溶液重合、乳化重合、塊状重合又は懸濁重合して主鎖となる重合体を重合する方法する方法が知られている。しかしながら、前記高分子量体がラジカル重合性官能基を持たないものであると、得られるグラフト共重合体には多量のグラフト化されていない重合体が含まれており、グラフト効率が低いという欠点をもっている。それ故、当該高分子量体としてラジカル重合性高分子量体を用いて行なうことが好ましい。このようなラジカル重合性高分子量体は、一般に、「マクロモノマー」と称され、片末端にラジカル重合性基、例えば、(メタ)アクリル基、スチリル基などを有する高分子量体であり、例えば、有機溶剤中で片末端カルボキシ基を有する重合体とグリシジル基を有するラジカル重合性単量体を反応させることにより得られるものである(例えば、特公昭43-11224号公報には、有機溶剤中でラジカル重合性単量体をメルカプト酢酸の存在下で、ラジカル重合させて得られるプレポリマーとグリシジルメタクリレートとをジメチルラウリルアミン触媒の存在下で反応させて得る方法が開示されている。)

【0057】従って、例えば、本発明に係るグラフト共重合体を得るには、セグメント(B)を形成する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体(b)存在下に、前記したようなカーボンブラックに対する反応性基を分子内に有する重合性単量体(a)およびその他必要により配合されるセグメント(A)の骨格を形成する重合性単量体(c)重合すればよい。

【0058】カーボンブラックに対する反応性基を分子内に有する重合性単量体(a)としては、

【0059】

【化1】

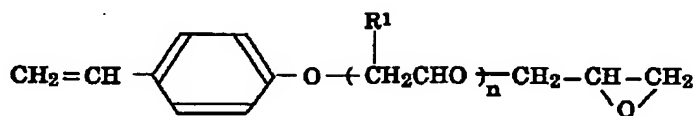


【0060】

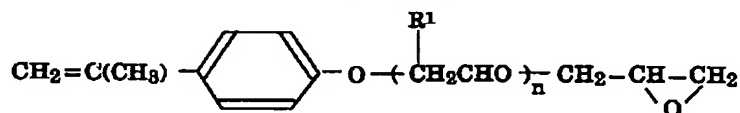
【化2】



【0069】



\* \* 【化11】



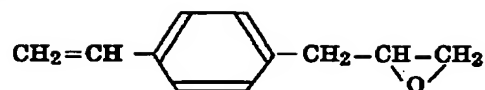
【0070】

【化12】

14

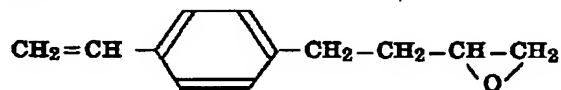
【0061】

【化3】



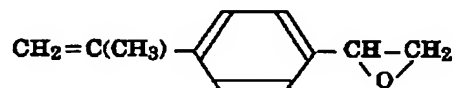
【0062】

【化4】



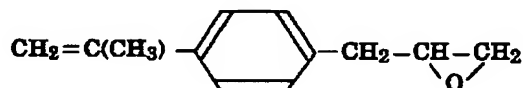
【0063】

【化5】



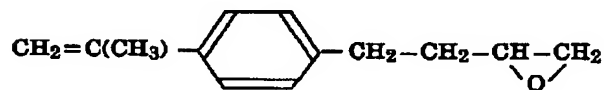
【0064】

【化6】



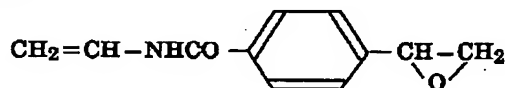
【0065】

【化7】



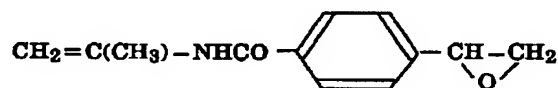
【0066】

【化8】



【0067】

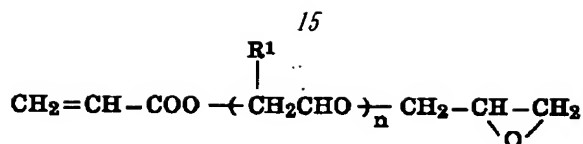
【化9】



【0068】

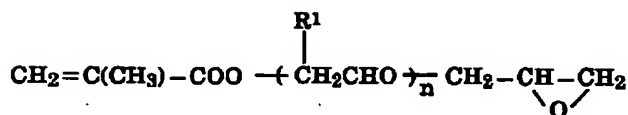
【化10】





【0071】

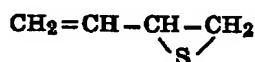
【化13】



【0072】（但し、これらの式中の $\text{R}^1$ は水素またはメチル基を示し、 $n$ は0または1～20の整数である。）等の式で表されるエポキシ基含有重合性単量体類；

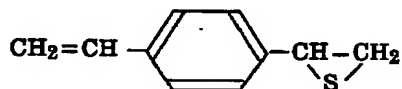
【0073】

【化14】



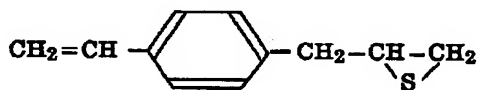
【0074】

【化15】



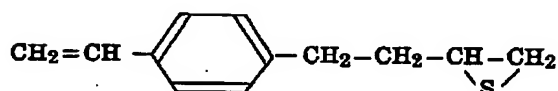
【0075】

【化16】

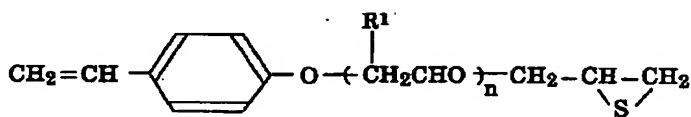


【0076】

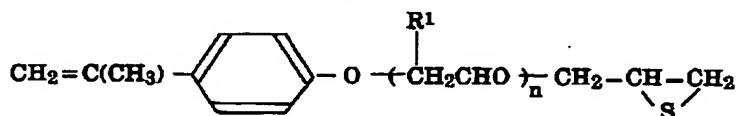
【化17】



【0083】

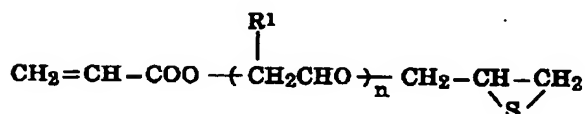


\* \* 【化24】



【0084】

【化25】

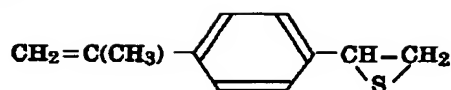


【0085】

(9)

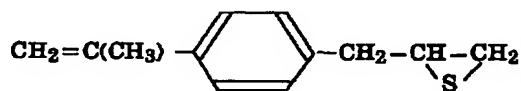
【0077】

【化18】



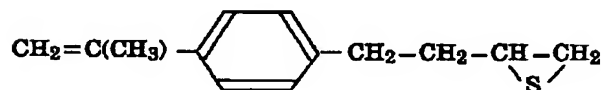
【0078】

【化19】



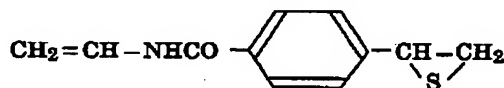
【0079】

【化20】



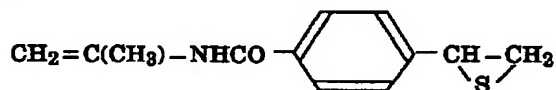
【0080】

【化21】



【0081】

【化22】



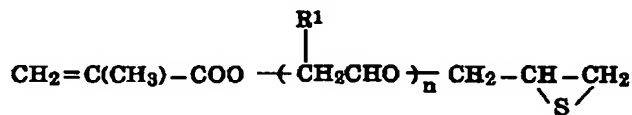
【0082】

【化23】

20

30

【化26】



【0086】（但し、これらの式中の $\text{R}^1$ および $n$ はエポキシ基含有重合性単量体の場合と同様である。）等

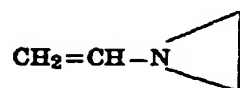
50

17

表わされるチオエポキシ基含有重合性単量体類；

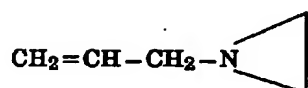
【0087】

【化27】



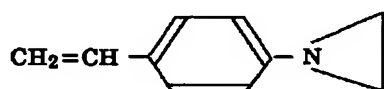
【0088】

【化28】



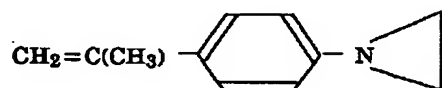
【0089】

【化29】



【0090】

【化30】



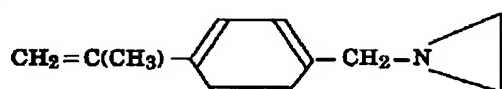
【0091】

【化31】



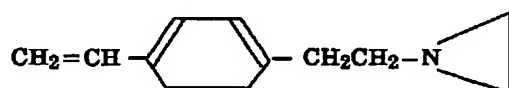
【0092】

【化32】



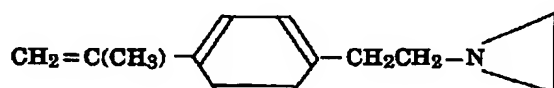
【0093】

【化33】



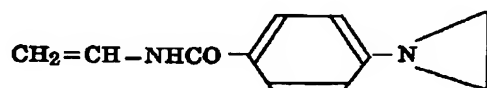
【0094】

【化34】



【0095】

【化35】

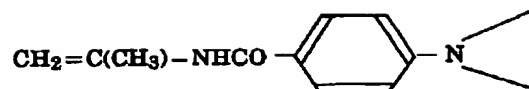


【0096】

【化36】

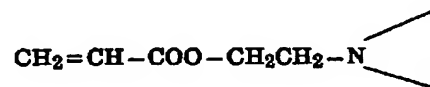
(10)

18



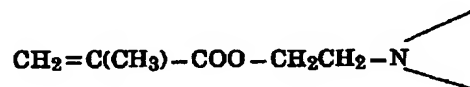
【0097】

【化37】



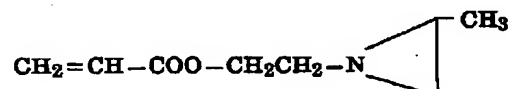
【0098】

【化38】



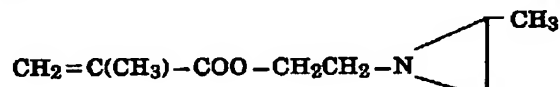
【0099】

【化39】



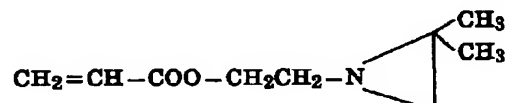
【0100】

【化40】



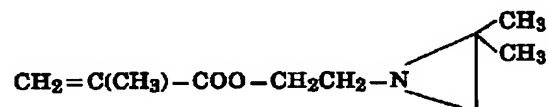
【0101】

【化41】



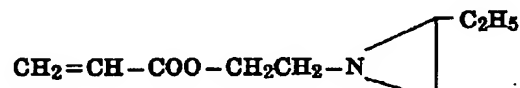
【0102】

【化42】



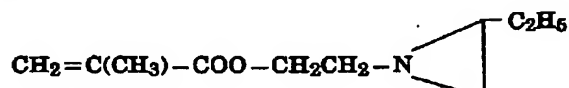
【0103】

【化43】



【0104】

【化44】

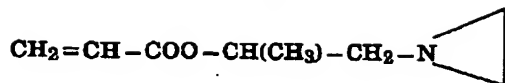


【0105】

【化45】

(11)

19



[0106]

[化46]

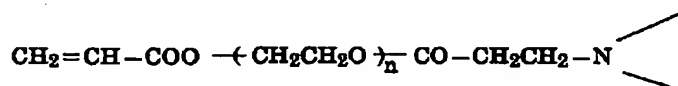
[0108]



\* \* [化48]

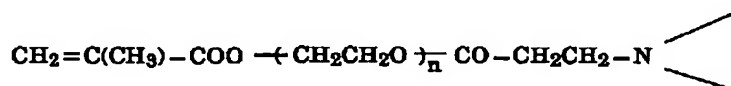
[0109]

※ ※ [化49]



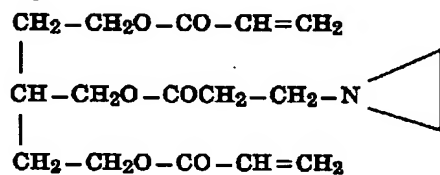
[0110]

★ ★ [化50]



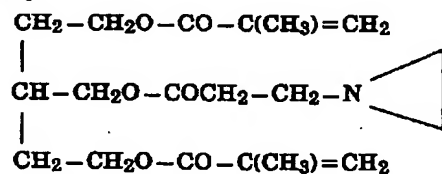
[0111]

[化51]



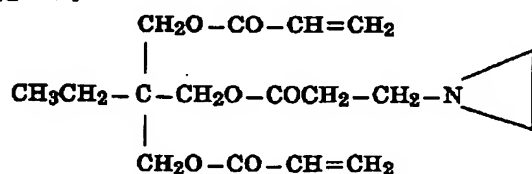
[0112]

[化52]



[0113]

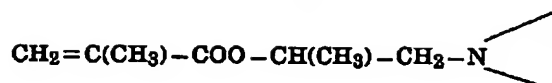
[化53]



[0114]

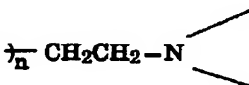
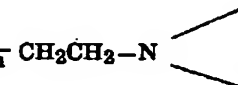
[化54]

20

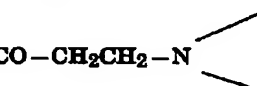


[0107]

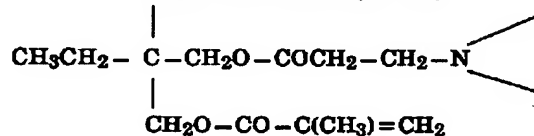
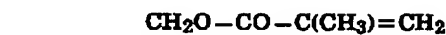
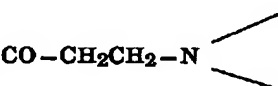
[化47]



※ ※ [化49]



★ ★ [化50]



[0115]

[化55]

[0116]

[化56]

[0117]

[化57]

[0118]

[化58]

[0119]

[化59]

[0120]

[化60]

[0121]

[化61]

[0122]

[化62]

[0123]

[化63]

[0124]

[化64]

[0125]

[化65]

[0126]

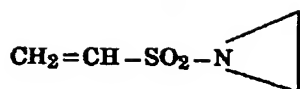
[化66]

[0127]

[化67]

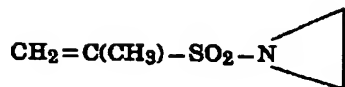
(12)

21



【0120】

【化60】



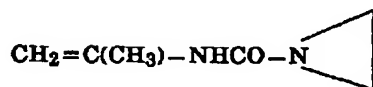
【0121】

【化61】



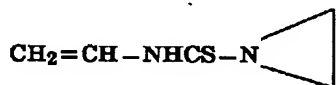
【0122】

【化62】



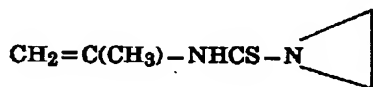
【0123】

【化63】



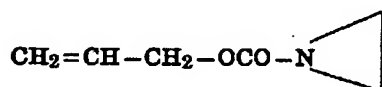
【0124】

【化64】



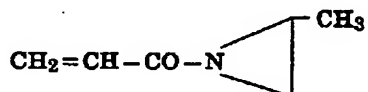
【0125】

【化65】



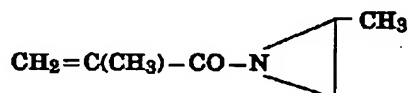
【0126】

【化66】



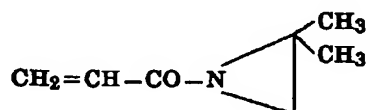
【0127】

【化67】



【0128】

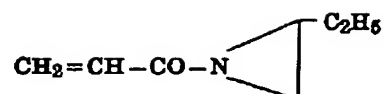
【化68】



【0129】

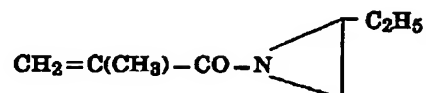
22

【化69】



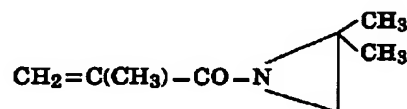
【0130】

【化70】



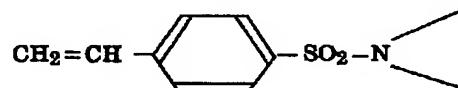
10 【0131】

【化71】



【0132】

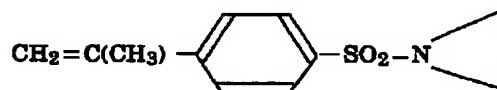
【化72】



20

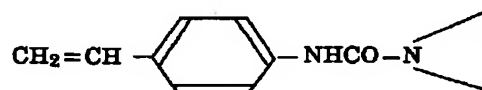
【0133】

【化73】



【0134】

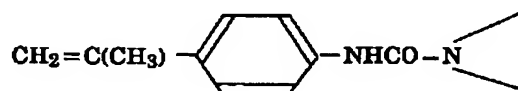
【化74】



30

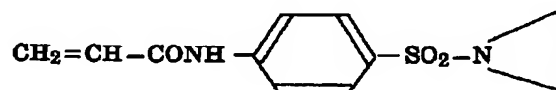
【0135】

【化75】



【0136】

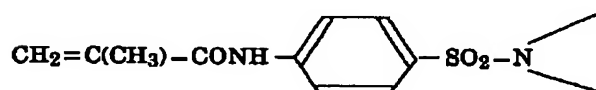
【化76】



40

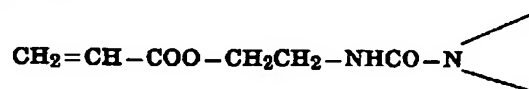
【0137】

【化77】



【0138】

【化78】



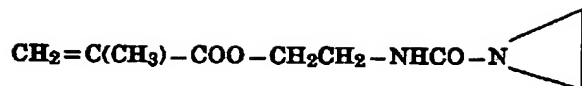
50

(13)

23

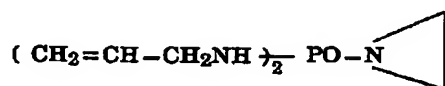
【0139】

【化79】



【0140】

【化80】



【0141】等で表されるアジリジン基含有重合性単量体類；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4, 5-ジメチル-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン基含有重合性単量体類；N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリルアミドなどのN-ヒドロキシアルキルアミド基含有重合性単量体類；を挙げることができる。これらの群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0142】また、セグメント(A)を上記したような所望の骨格となすために、必要により使用できる重合性単量体(c)としては、前記単量体(a)ならびに後述するようなセグメント(B)を形成する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体(b)共重合し得るものであれば特に限定されず、得ようとするセグメント(A)の分子構造に応じて、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、

24

p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系モノマー；エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン等の単量体を1種または2種以上適宜用いることができる。

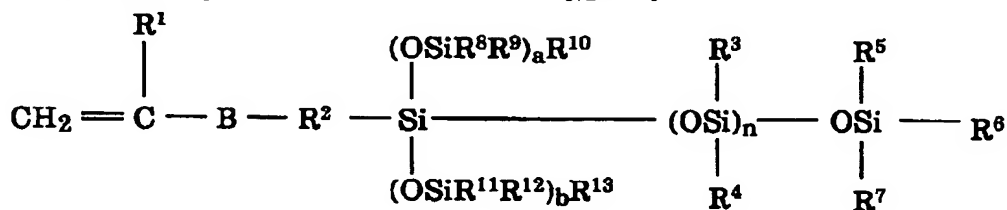
【0143】一方、セグメント(B)成分を構成するためラジカル重合性高分子量体(b)としては、所望の重合鎖、例えば、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリアルキレングリコールなどのポリエーテル系構造、ポリエステル系構造、ポリアルキレン系構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造などの重合鎖の片末端に反応性基を有するものであればよい。

【0144】例えば、セグメント(B)をポリシロキサン系構造を有するものとする場合、当該ポリシロキサン系構造としては、ポリジメチルシロキサン基、部分アルキル置換のポリジメチルシロキサン基、部分アリール基置換のポリジメチルシロキサン基、トリス(トリアルキルシロキシ)シリルプロピル基等のポリオルガノシロキサンを含有するものなどが例示できる。

【0145】従って、ポリシロキサン系構造を有するラジカル重合性高分子量体(b<sub>1</sub>)としては、例えば(メタ)アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン、スチリル基含有ポリジメチルシロキサン(メタ)アクリロイル基含有部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、スチリル基含有部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート等の重合性ポリシロキサン類が挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いることができ、特に以下のものが望ましい。

【0146】

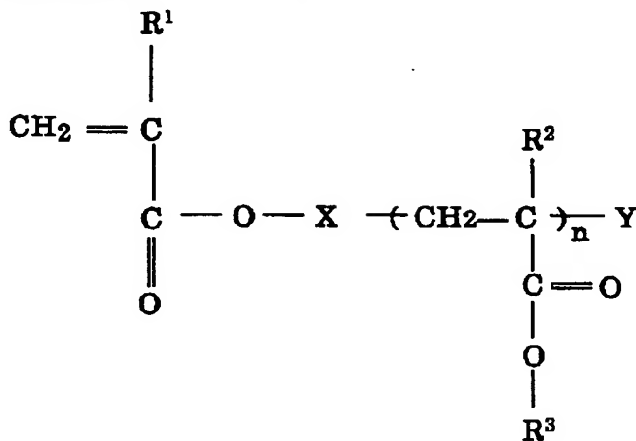
【化81】



(14)

25

【0147】（ただし、式中、Bは $-\text{COO}-$ またはフェニレン基を示し、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$ は炭素数1～6のアルキレン基を、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{13}$ は同一または異なってアリール基、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシル基をそれぞれ示し、aおよびbは同一または異なって0～10の整数を、nは0～200の整数をそれぞれ示す。）\*

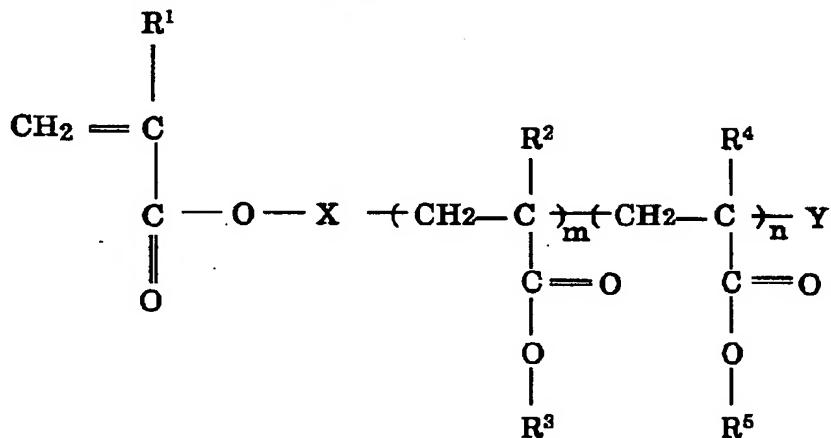


【0149】（ただし、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^3$ は炭素数1～25のアルキル基を示し、Xは任意の連結鎖であり、Yは開始剤末端またはH原子、nは0～500の整数

※数を示す。）

【0150】

【化83】



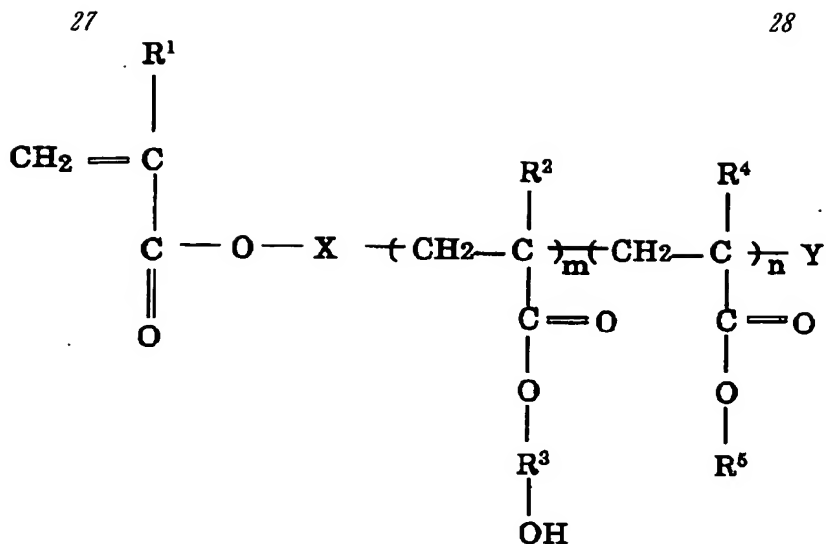
【0151】（ただし、式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ は同一または異なって炭素数1～25のアルキル基を示し、Xは任意の連結鎖であり、Yは開始剤末端また

はH原子、m、nはそれぞれ同一または異なって0～500の整数を示す。）

【0152】

【化84】

(15)

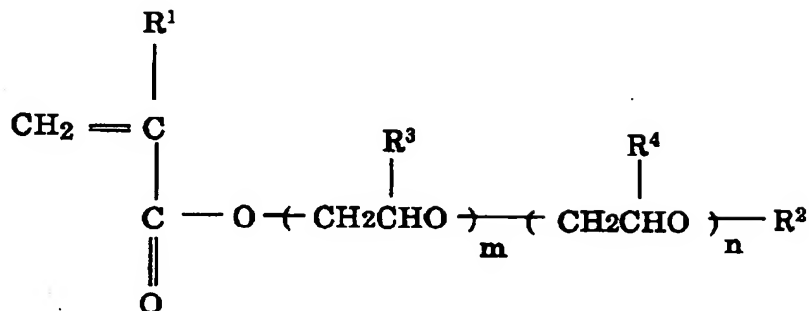
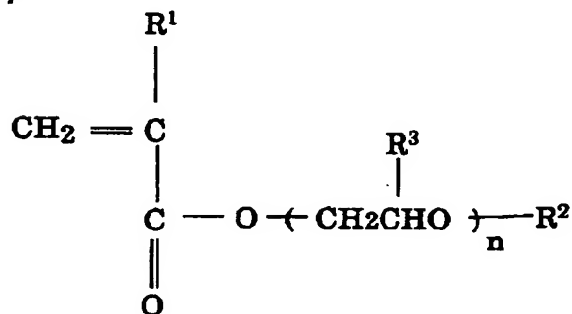


【0153】（ただし、式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 $R^3$  は炭素数 1～25 のアルキレン基を示し、 $R^4$  は炭素数 1～25 のアルキル基を示し、 $X$  は任意の連結鎖であり、 $Y$  は開始剤末端または H 原子、 $n$  および  $m$  は同一または異な

って 0～500 の整数を示す。）  
また、セグメント（B）をポリアルキレングリコール系構造を有するものとする場合、ラジカル重合性高分子量体（ $b_3$ ）としては、例えば、以下に示されるようなものが使用され得る。

【0154】

【化 85】



【0157】（ただし、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 $n$  および  $m$  は同一または異なって 0～500 の整数を示

す。）  
【0155】（ただし、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 $n$  は 0～500 の整数を示す。）

【0156】

【化 86】

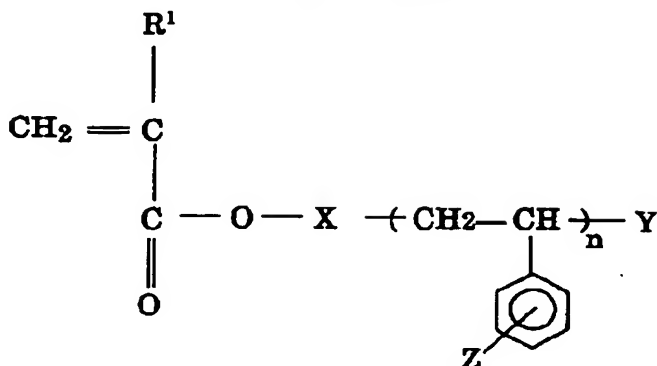
さらに、セグメント（B）をポリスチレン系構造を有するものとする場合、ラジカル重合性高分子量体（ $b_4$ ）



(16)

29

としては、例えば、以下に示されるようなものが使用され得る。



【0159】（ただし、式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示し、 $X$ は任意の連結鎖であり、 $Y$ は開始剤末端または $H$ 原子、 $Z$ は水素原子、ハロゲン置換基または炭素数1～8のアルキル基、 $n$ は0～500の整数を示す。）

なお、上記式群において示す連結鎖 $X$ については、例えば、「マクロモノマーの化学と工業」（山下雄也監修、（株）アイピーシー発行、平成元年9月20日）に詳しく示されており、これに示されているもののいずれを用いることもできる。

【0160】このような重合体を得る際の重合方法としては、公知の重合方法を用いることができる。例えば、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などを挙げることができる。中でも、ラジカル触媒を用いての溶液重合法が好ましい。

【0161】ラジカル触媒としては、通常、ビニル単体の重合に用いられているものであればいずれも使用できる。代表的なものとしては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物；ベンゾリルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化化合物等が挙げられ、これらは通常単体100重量部当たり0.2～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲内で使用される。また溶剤としては、用いられる単体、ラジカル重合性高分子量体の種類に応じて適宜選択される。

【0162】重合終了後、得られた反応性基を有する重合体の溶液をそのままカーボンブラックとの反応に用いることもできるし、また溶液の溶媒を留去して重合体を取り出して用いることもできる。

【0163】本発明で用いることのできるグラフト型重合体を得る別の方法としては、例えば、カーボンブラックに対する反応性基を有する化合物を、該化合物と反応し得る基をセグメント（A）に有しかつこのセグメント（A）にセグメント（B）がグラフトしてなる前駆重合

30

\* 【0158】

\* 【化87】

体に反応させて該反応性基を該前駆重合体中に導入する方法を挙げることができる。

【0164】上記化合物としては、例えば、カーボンブラックに対する前記の反応性基の1種を分子内に2個以上有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基の2種以上を分子内に有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基の1種以上と前記の反応性基以外の官能基とを分子内に有する化合物等を挙げることができる。

【0165】ただし、上記の官能基とはエポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基およびオキサゾリン基以外のものであって、かつ、前記の前駆重合体の有する当該反応し得る基と反応し得るものである。前駆重合体の有する反応し得る基としては例えばイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ビニル基等を挙げることができる。

【0166】またブロック型の重合体を得る方法としては、例えばアニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、イニファータ法等が知られており、さらに、他の方法としては、セグメント（A）またはセグメント（B）（本発明においてはセグメント（A）は反応性基を導入するためセグメント（B）の方が好ましい。）の単体をラジカル重合する際に、チオールカルボン酸、あるいは2-アセチルチオエチルチオール、10-アセチルチオデカンチオール等の分子内にチオエステルとチオール基とを含有する化合物を共存させて重合して得られた重合体を水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリで処理して、片末端にチオール基を有する重合体とし、得られた片末端にチオール基を有する重合体の存在下でもう一方のセグメントの単体成分をラジカル重合する方法が知られている。

【0167】従って、本発明に係るブロック共重合体を得るには、上記したような公知の方法を適宜変更し、前記グラフト共重合体を得る場合と同様に、セグメント（A）の重合性単体として少なくともその一部に前記したような反応性基を有する重合性単体（a）を用いて、ブロック共重合体の重合の際にセグメント（A）に

(17)

31

反応性基を導入するか、あるいはブロック共重合体の重合後に、このような反応性基をセグメント(A)に導入すればよい。

【0168】この理解のために、ほんの一例を述べると、アニオンリビング法による合成方法として、4-ビニルベンジルリチウムを用い、テトラヒドロフラン中窒素気流中にスチレンを加え、重合した後、低温下でメタクリル酸メチルを重合させることによりA-Bブロック(スチレン-メタクリル酸メチル)共重合体を得、その後セグメント(A)の開始末端のビニル基を3-クロロ過安息香酸を使ってエポキシサイド基に変換することによってセグメント(A)にカーボンブラックと反応性を有する反応性基を導入することができる。あるいは、4-ビニルベンジルリチウムを用い、テトラヒドロフラン中窒素気流中にスチレンを加え、重合して、セグメント(A)部分を得た後、反応系にグリシジルメタクリレートを追加してセグメント(A)に反応性基を有するセグメントを結合させ、さらにその後、低温下でメタクリル酸メチルを重合させることによりといった手法を採ることもできる。

【0169】このようにして得られるグラフトないしはブロック型重合体の分子量については特に制限されないが、カーボンブラックに対するグラフト化の効果や、カーボンブラックとの反応時の作業性を考慮すると上記分子量は平均分子量1000~1000000の範囲とすることが好ましく、より好ましくは5000~100000の範囲である。

【0170】また、グラフトないしはブロック型重合体におけるセグメント(A)およびセグメント(B)の分子量としても特に制限されるものではなく、これらのセグメントを構成する重合鎖の種類等によっても左右されるが、カーボンブラックに対するグラフト効率の面からするとセグメント(A)は平均分子量300~100000の範囲、より好ましくは5000~50000の範囲とすることが好ましく、またカーボンブラックに付与しようとする分散性改質効果の面からするとセグメント(B)は平均分子量500~100000の範囲、より好ましくは1000~50000の範囲とすることが好ましい。さらに、グラフトないしはブロック型重合体のセグメント(A)が有する反応性基の数としても特に限定されるものではないが、重合体1分子当たり平均して50~1、より好ましくは20~1程度有することが望まれる。

【0171】本第1発明において、上記したようなグラフトないしブロック型の重合体のカーボンブラックへのグラフト化は、得られるカーボンブラックグラフトポリマーを分散性させようとする前記目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で行なわれる。すなわち、この分散媒液は、当該重合体のセグメント(B)に対し高い親和性ないし相溶性を有しセ

32

グメント(A)に対しては親和性ないし相溶性の低いものである。

【0172】従って使用される分散媒液は、当該重合体におけるセグメント(A)とセグメント(B)の組合せに応じて、適宜選択される。

【0173】例えば、重合体におけるセグメント(A)がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント(B)がポリシロキサン構造を有するものである場合、使用される分散媒液としては、ポリジメチルシロキサン、部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、フルオロシリコンオイル等のシリコンオイルなどが好ましい。

【0174】また例えば、重合体におけるセグメント(A)がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント(B)が例えばポリメチルメタクリレートなどの疎水性(メタ)アクリル系構造を有するものである場合、使用される分散媒液としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；、ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶剤などが好ましい。

【0175】また例えば、重合体におけるセグメント(A)がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント(B)が例えばメチルメタクリレート-ヒドロキシメチルメタクリレートコポリマーなどの親水性(メタ)アクリル系構造を有するものである場合、使用される分散媒液としては、水、水-アルコール混液、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブのエステル類；アセトンなどのケトン類；ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが好ましい。

【0176】また例えば、重合体におけるセグメント(A)がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント(B)が例えばポリアルキレングリコール系構造を有するものである場合、使用される分散媒液としては、水、水-アルコール混液、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、グリセリンなどの多価アルコール類などが好ましい。

【0177】このような分散媒液存在下によるカーボンブラックと前記重合体のグラフト化においては、さらに該重合体に該当しないポリマー、重合性単量体等の他の物質を存在させることもできる。

【0178】このグラフト化は、例えば、40~300℃、好ましくは70~250℃の温度下に、0.5~10時間、好ましくは2~5時間攪拌混合することにより行なわれる。反応温度が40℃未満の場合にはグラフト

33

化が進行しないことがあり好ましくない。300℃を越える場合は重合体成分が変質することがあり、好ましくない。

【0179】反応の手順としては、カーボンブラックおよび重合体と、前記分散媒体を反応装置に仕込み、加熱下に混合すればよい。

【0180】反応装置としては、通常の攪拌に用いられる攪拌槽や混練に用いられるボールミル、ミキサー、ニーダー等の混練機を用いることができるが、特に望ましくは、被処理流体を内部に収容するためのベッセル、このベッセル内部において回転する攪拌子、ベッセル内部に収容された被処理流体を加熱するための加熱装置、および、ベッセル内部に収容された複数の粒状分散媒体を有してなる湿式分散処理装置である。攪拌子とビーズ等の粒状分散媒体を併用して攪拌ないし解砕を行なう湿式分散処理装置ないし湿式粉碎処理装置は、公知のものとして数多く知られているが、本発明においては、このような処理装置に、被処理流体を加熱するための加熱装置を付加するという装置構成として用いるものである。このような構成の装置を用いれば、極めて高効率で、かつ十分に小さな粒径を有する（即ち、二次凝集状態から良好に解砕されたカーボンブラックに重合体がグラフト化する。）カーボンブラックグラフトポリマーを得ることができる。

【0181】このようなグラフト化におけるカーボンブラックと前記重合体との配合割合は、使用される前記重合体の種類、得ようとする製品の用途等に応じて左右されるものであるため、一概には規定できないが、カーボンブラック100重量部に対し、前記重合体1～100重量部、より好ましくは2～500重量部程度とすることが望ましい。すなわち、重合体が1重量部未満であると、カーボンブラックの表面性状を十分に改質することが困難となる虞れがあり、一方1000重量部を越えると、カーボンブラックに結合する重合体の量が多くなり、経済的でないのみならず、本来的に要求されるカーボンブラックの特性を損なう虞れがあるためである。

【0182】このようにして得られる本発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーの平均粒子径は0.001～0.5μm、特に0.005～0.2μmの範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.001μm未満のカーボンブラックグラフトポリマーは、原料となるカーボンブラックが容易に得られないため産業上意義が小さい。また平均粒子径が0.5μmを越える場合、十分な分散性が得られないことがある。

【0183】本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラック部分と重合体部分の割合が、前者100重量部に対し後者1～1000重量部、特に5～500重量部であることが好ましい。後者が1重量部未満の場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマー同士が凝集して、目的媒体中で十分な分散性が得られ

34

ないという問題が起こることがある。また後者が1000重量部を越える場合は、必要以上に重合体部分がグラフト化されていることになりカーボンブラック本来の特性を発揮できない虞れがある。

【0184】次に第2発明に係るカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法について説明する。

【0185】当該第2発明に係る製造方法は、上記に詳述した製造方法と、基本的にはほぼ同様のものであるが、前記したようなグラフトないしブロック型重合体における、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A')を、目的媒体に対し親和性の高いセグメント(B')よりもカーボンブラックに対する親和性の高いものとして分子設計したものをを用い、カーボンブラックにグラフト化させるものである。

【0186】従って、グラフト化反応系において、比較的任意(セグメント(A')の方に極端に高い親和性を示す分散媒液以外)の分散媒体の下、あるいはこのような分散媒体を不在下においても、この重合体のセグメント(A')がカーボンブラック側に配向するため、当該セグメント(A')に存在する反応性基がカーボンブラック表面により有効にグラフト化され、上記第1発明の場合と同様に優れた特性を有するカーボンブラックグラフトポリマーが得られるものである。

【0187】用いられるグラフトないしブロック型重合体における反応性基を有する(A')セグメントは、そのセグメント鎖構造上でカーボンブラックに対し親和性の高いものとする必要がある。なお、ここでいう高い親和性とは、あくまで他方の(B')セグメントとの対比による相対的なものであるため、(B')セグメントの構成いかんによって、(A')セグメントは各種の構成とすることができ、一概には特定できない。しかしながら、前記(A')セグメントは、その主鎖が炭素-炭素結合を主とするもの、より好ましくは、例えばベンゼン環、ナフタレン環、インデン環などのような芳香環を主鎖に含むもので、かつ前記したような反応性基を分子内に有するものとし、一方、前記(B')セグメントは、(A')セグメントよりも炭素-炭素結合の少ない、特に芳香環の少ない骨格構造、例えばポリシロキサン構造、あるいはエーテル結合、エステル結合等の炭素-炭素結合以外の結合を多く含むものとすることが望ましい。

【0188】ただ、(A')セグメントが実質的に高度の縮合多環構造のみで構成されてしまうと(A')セグメントの剛直性が極端に高まることとなり、カーボンブラックへのグラフト時にカーボンブラック表面への(A')セグメントの近接が困難な虞れがあるために、適度な線状構造を有することが望ましい。

【0189】上記したように、(A')セグメントの鎖構造は、カーボンブラックに付与しようとする分散性の

面から選択される(B')セグメントの鎖構造、例えば、前記したように、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリアルキレングリコールなどのポリエーテル系構造、ポリエステル系構造、ポリアルキレン系構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造などを有する重合鎖に応じて決定され、これよりもカーボンブラックに対し親和性の高いものとされればよく、特に限定されるものではないが、一般には、ビニル系ポリマー、特に、芳香環を有するビニル系単量体成分を50モル%以上、より好ましくは、60モル%以上含みかつ反応性基を有するビニル系ポリマーであることが、望ましく、さらに経済性等を考慮すると特に、スチレン系単量体および(メタ)アクリル系単量体を主とする単独ないし共重合ポリマー、特にスチレン系単量体成分を50モル%以上、さらには60モル%以上含む(上記反応性基を有する)重合鎖である。なお、セグメント(B')がポリシロキサン系重合鎖などである場合、前記セグメント(A')として使用可能な重合鎖の種類は比較的多いが、セグメント(B)が、例えば、ポリ(メタ)アクリル系構造などのビニル系構造となると、前記セグメント(A')を構成できる重合鎖としては、かなり限定され、ポリスチレン系構造、(メタ)アクリル-スチレン共重合系構造などのみとなる。

【0190】第2発明の製造方法において、カーボンブラックと上記重合体とのグラフト化は、これらの成分を、上記重合体のセグメント(A')の方に極端に高い親和性を示さない限り、任意の分散媒液の存在下に、あるいはこのような分散媒液を存在させずに攪拌混合、あるいは溶解混練することで行なわれる。

【0191】使用可能な分散媒液としては、当該重合体のセグメント(A)の構成によっても左右されるが、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類；流動パラフィン、デカン、デセン、メチルナフタレン、デカリン、ケロシン、ジフェニルメタン、トルエン、ジメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、シクロヘキサン、部分水添されたトリフェニル等の炭化水素；ポリジメチルシロキサン、部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、フルオロシリコーンオイル等のシリコーンオイル；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブromoベンゼン、クロロビフェニル、クロロジフェニルメタン等のハロゲン化炭化水素；ダイフロイル(ダイキン工業株式会社製)、デムナム(ダイキン工業株式会社製)の等のフッ化物；安息香酸エチル、安息香酸オクチル、フタル酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、セバシン酸ジブチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル等のエステル化合物等を挙げることができる。

【0192】グラフト化処理時におけるその他の条件については、上記第1発明の場合と同様であり、また得られるカーボンブラックグラフトポリマーの特性等も同様である。

【0193】上記したような第1発明または第2発明で得られたカーボンブラックグラフトポリマーは、種々の物質、例えば有機高分子、水、有機溶剤等への分散性が著しく優れており、また一般に電気絶縁性が高くなることに加え、前記重合体のセグメント(B)が導入されたことにより数多くの特性を有することとなる。例えば、重合体のセグメント(B)が、ポリシロキサン系構造鎖であった場合、撥水性、離型性、耐熱性、耐候性、柔軟性、低粘性等が優れていることや、低温脆性がないといった特性が、また(メタ)アクリル系鎖であった場合、種々の(メタ)アクリルエステル単量体成分を導入して、特に幅広い親水性-疎水性が、さらに、ポリアルキレングリコール鎖であった場合、親水性、潤滑性、柔軟性、帯電防止等の特性が付与される。

【0194】従って、該カーボンブラックグラフトポリマーを従来公知の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の着色剤、充填剤等として利用することが可能である。熱可塑性樹脂に添加した場合、上記特徴を有するトナー、フィルム、繊維等に使用することができる。また、該カーボンブラックグラフトポリマーを熱硬化性樹脂に添加した場合にも同様な特徴を有し、従来カーボンとして問題のあったものの解決を計ることができる。

【0195】また、本発明のカーボンブラックグラフトポリマーの用途としては、被覆組成物がある。被覆組成物に用いるバインダーへ添加して、種々の基体に塗装することにより強固な被膜を形成し得るものが好ましい。このようなバインダー成分は例えば従来より公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または反応性樹脂であって、用途によりこれらの1種または2種以上の混合物が使用される。

【0196】例えば、光硬化性樹脂組成物に該カーボンブラックグラフトポリマーを添加することにより光硬化性樹脂組成物を得ることができる。この光硬化性樹脂組成物は、例えばカラーフィルター用ブラックマトリックスを形成するのに好適に用いられ得る。

【0197】本発明の光硬化性樹脂組成物は、該カーボンブラックグラフトポリマーと、例えば、(イ)光重合性不飽和化合物、(ロ)光重合開始剤、(ハ)バインダーを必須成分とするものであるが、その他に溶剤、また必要に応じて、可塑剤、変色剤、単官能エチレン不飽和化合物、およびその他の助剤類を併用してもよく、これによって光硬化性樹脂ないしフォトレジストの写真性、焼出し性、膜物性等の性質を調節することができる。

【0198】(イ)光重合性不飽和化合物は、分子中に少なくとも2個のエチレン不飽和二重結合を含有するものであり付加重合し得るものであればよい。そして1種

または2種以上の化合物を存在させることができる。好ましい具体例としては、例えば、特公昭35-5093号、特公昭35-14719号、特公昭44-28727号等に記載されているポリオールのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなど、またはビス(メタ)アクリルアミド類、例えば、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、m-キシリレンビス(メタ)アクリルアミド等、あるいはウレタン基を含有する化合物、例えば、ジ(2-メタクリロキシエチル)2,4-トリレンジウレタン、ジ(2-アクリロキシエチル)ヘキサメチレンジウレタン、またはポリオールとジイソシアネートを予め反応させて得られる末端イソシアネート化合物に更にβ-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを反応させることで得られる(メタ)アクリルウレタンオリゴマー、例えば、2,4-トリレンジイソシアネートを4モルとエチレングリコールを3モルとの反応生成物に1モルのβ-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させて得られるオリゴマー、さらには2,2-ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(ヒドロキシエトキシエトキシフェニル)プロパン等のジアクリレート等が挙げられる。

【0199】(ロ)光重合開始剤としては、具体的には、芳香族ケトン類、例えばベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、1-クロル-チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、アクリドン等、またベンゾインおよびベンゾインエーテル類、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体類、例えば、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、1-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等、ポリハロゲン化合物類、例えば四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等、および特開昭53-133428号、特公昭57-1819号、特公昭57-6096号、米国特許第3615455号等に開示される化合物2種以上の組合せ、例えば、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体と2-メルカプトベンズオキサゾールまたはロイコクリスタルバイオレット等との組合せ、また米国特許第3427161号に記載の4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンまたはベンゾインメチルエーテルとの組合せ、および米国特許第423985号に記載のベンゾイル-N-メチルナフトチアゾリンと2,4-ビス(トリクロロメチル)-6,4-メトキシフェニルトリアゾールの組合せ、また特開昭57-23602号に記載のジメチルチオキサントンと4-ジアルキルアミノ安息香酸エステルの組合せなどが挙げられる。

【0200】(ハ)バインダーとしては、未露光部がアルカリ水溶液によって除去されるアルカリ現像型と、有機溶剤によって除去される溶剤現像型と、水によって除去される水現像型とがあり、いずれのものにも適用することができる。

【0201】なお本発明の光硬化性樹脂組成物のうち、例えば、カラーフィルター用等の用途に用いられるものは、アルカリ可溶型バインダーを含有するアルカリ可溶型のものとするのが望まれる。アルカリ現像可能な光硬化性組成物は、基本的に光重合開始剤と多官能モノマーとアルカリ可溶基を分子中に有するポリマーバインダーからなり、光を照射すると硬化し、アルカリ水溶液に不溶化する。

【0202】上記したようなカーボンブラックグラフトポリマーを含有する、アルカリ現像可能な感光層として用いるのに適したアルカリ可溶型光硬化性組成物に配合され得るバインダーとしては例えば以下のようなものを挙げることができる。

【0203】スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/メタクリル酸共重合体、スチレン/α-メチルスチレン/アクリル酸共重合体等のスチレンを含有するアルカリ可溶型樹脂；ベンジルアクリレート/アクリル酸共重合体、ベンジルアクリレート/メタクリル酸共重合体、ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体等のアクリル酸およびメタクリル酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物から導かれた繰返し単位、ならびに

(21)

39

(B) ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェネチルアクリレート、フェネチルメタクリレート、3-フェニルプロピルアクリレートおよび3-フェニルプロピルメタクリレートならなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物から導かれた繰返し単位を有するアルカリ可溶性樹脂；メタクリル酸メチル／メタクリル酸2-エチルヘキシル／（メタ）アクリル酸三元共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン／アクリル酸エチル／（メタ）アクリル酸四元共重合体、メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル／（メタ）アクリル酸の三元共重合体等のメタクリル酸メチルを含有するアルカリ可溶性樹脂；アクリロニトリル／メタクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸の3元共重合体等のアクリロニトリルを含有するアルカリ可溶性樹脂；スチレン／マレイン酸モノ-*n*-ブチルエステル共重合体、スチレン／マレイン酸無水物共重合体の一部ハーフエステル化した重合体等のマレイン酸無水物のハーフエステル化したアルカリ可溶性樹脂；その他これらを組合せたものを当該光硬化性組成物に添加することができる。

【0204】また、光硬化性樹脂組成物中には、必要に応じて、皮膜形成成分として上記のような光重合性化合物に相溶性のある有機高分子重合体を配合することが可能であり、このような有機高分子重合体としては、ポリアクリル酸エステルまたはその部分加水分解物、ポリメタアクリル酸エステルまたはその部分加水物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはハーフエステルなどが挙げられる。また光硬化性を阻害しない範囲内で、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコール、モノメチルエーテル等のエーテル類、2-メチルテトラヒドロフラン、フルフラール等のフラン類、クロロホルム、メチルクロロホルム、トリクロルエチレン等のハロゲン化合物類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンの如き脂肪族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、ドデシルニトリル等のニトリル類、二硫化炭素、チオフェン等の硫黄誘導体類などの適当な有機溶剤を添加しても良い。また、光硬化における過反応防止するために必要に応じて、ハイドロキノン、*p*-ベンゾキノン等の重合抑制剤を添加することができる。さらに、その他の公知の添加剤、例えば、増粘剤、チクソ性付与剤、レベリング材、消泡剤および密着性付与剤等を添加することも任意である。

【0205】本発明の黒色光硬化性樹脂組成物は、前記

40

したようなカーボンブラックグラフトポリマーを光硬化性樹脂組成物中に配合してなるものであるが、カーボンブラックグラフトポリマーの光硬化性樹脂組成物における配合量は、使用される光硬化性樹脂組成物の種類によっても左右されるが、グラフトカーボンブラックが光硬化性樹脂組成物の1～80重量%、より好ましくは5～60重量%含まれるものであることが望ましい。すなわち、カーボンブラックグラフトポリマーの配合量が1重量%未満であると、黒化度が低下する虞れがあり、一方80重量%を越えるものであると皮膜の強度が低下する虞れがあるためである。

【0206】また、該カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックがマイクロ分散しており、着色剤として種々の用途に好適であり、液相に分散させたものの、すなわち、油性筆記用、情報記録用あるいは印刷用の分散安定性のよい着色力に優れたインキとして該カーボンブラック分散液をそのままあるいは適宜必要な成分を追加して使用することができる。

【0207】また、本発明のカーボンブラックグラフトポリマー分散液は、メッキ、感熱転写インキ、塗料等に使用することができる。また、上記特徴を有しているために、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体等にも使用することができる。更には、抵抗を調節した形で用途として例えば、半導体デバイス用封止剤、面状発熱体等がある。

【0208】さらに、本発明に係るもう1つの態様として、分散媒体となる樹脂成分とカーボンブラックとを、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記樹脂成分に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体と共に、熔融混練することを特徴とするカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法がある。カーボンブラックを分散させようとする目的媒体が樹脂成分である場合、前記第1発明におけるように、分散媒液中で、カーボンブラックとグラフトないしブロック型重合体を攪拌混合することなく、直接目的媒体たる樹脂成分中にて熔融混練しても、得られる製品におけるカーボンブラックの分散性は良好なものであり、より簡便な操作にて所望の製品を得ることができる。この場合における良好な分散性は、第1発明において述べたと同様に、熔融混練時に、熔融状態の樹脂成分（分散媒体中）で、当該ブロックないしグラフト型の重合体が配向性を示し、カーボンブラックに対して効率よくグラフト化される結果によるものである。

【0209】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0210】合成例1

50



(22)

41

予め、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー（AA-6、東亜合成化学（株）製、数平均分子量6200）78.17重量部をエチルセロソルブアセテート200重量部に溶解させた後、スチレン10.92重量部、グリシジルメタクリレート10.91重量部を加え、さらに開始剤としてアゾイソブチロニトリル10重量部を溶解させた。

【0211】攪拌羽根、不活性ガス導入管、還流冷却管、温度計および滴下漏斗を備え付けたセパラブルフラスコに上記溶解物を25%仕込み、N<sub>2</sub>気流下85℃にて30分間重合させた。この後残り75%を3時間にわたり滴下しながら同温度にて重合を行った。滴下終了後さらに30分間85℃を保ち、この後エチルセロソルブアセテート50重量部にアゾイソブチロニトリル1重量部を溶解させたものを添加した。添加後85℃で1時間保持し、この後さらに95℃に昇温し1時間保持した後冷却した。得られた重合体溶液（1）の数平均分子量はMn=7500、不揮発分は28.57重量%であった。

【0212】また、この重合体溶液（1）から溶媒を除去した形で取出し、重合体（1）を得た。

#### 【0213】合成例2

攪拌羽根、不活性ガス導入管、還流冷却管、温度計および滴下漏斗を備え付けたセパラブルフラスコに、溶剤として2-ブトキシエタノール300部を仕込み、N<sub>2</sub>ガス導入下85℃にてメチルメタクリレート（MMA）200部、ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）200部、チオグリコール酸8.5部（9.2271×10<sup>-2</sup>モル）及びアゾイソブチロニトリル（AIBN）0.1部の混合溶液を4時間にわたり連続滴下して重合を行なった。その後AIBN0.1部を加え同温度で2時間加熱した。

【0214】その後、95℃で1時間加熱して重合を収量した。この反応液に対して、グリシジルメタクリレート17.0部（1.3倍当量/COOH）、触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド2.5部及び重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.08部を加え反応温度95℃にて8時間反応させたのち、冷却して、数Mn=7000の末端メタクリレート型のMMA/HEMA共重合型マクロモノマーの不揮発分57.14%の重合体溶液を得た。

【0215】スチレン10.92重量部、グリシジルメタクリレート10.91重量部、上記重合体溶液136.8重量部（マクロモノマー78.17重量部）および2-ブトキシエタノール141.4重量部を混合し、これに重合開始剤としてジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート（AIBN）10重量部を溶解させた。

【0216】そして合成例1と同様の滴下漏斗を備えたセパラブルフラスコにて重合を行ない重合体溶液（2）を得た。このものの不揮発分は28.61%であり、得

42

られた重合体の数平均分子量Mnは7800であった。

#### 【0217】比較合成例1

合成例1においてグリシジルメタクリレート10.91重量部の代わりにスチレンモノマー10.91重量部を添加した以外は合成例1と全く同様にして比較用重合体溶液（1）を得た。得られた比較用重合体溶液（1）の数平均分子量はMn=7500、不揮発分は28.57重量%であった。

#### 【0218】比較合成例2

10 攪拌機、不活性ガス導入管、還流冷却管および温度計を備えたフラスコにポリビニルアルコール0.2部を溶解した脱イオン水400部を仕込んだ。そこへ予め調整しておいたスチレン194.9部およびグリシジルメタクリレート5.1部からなる重合性単量体にベンゾイルパーオキシサイド（BPO）12部を溶解した混合物を仕込み、高速で攪拌して均一な懸濁液とした。次いで窒素ガスを吹き込みながら80℃に加熱し、この温度で5時間攪拌を続けて重合反応を行った後冷却して重合体懸濁液を得た。この重合体懸濁液をろ過、洗浄した後乾燥して比較用重合体（2）を得た。この重合体の分子量はGPC測定により数平均分子量はMn=5500であった。

#### 【0219】実施例1

温度計、攪拌羽根、冷却管を備え付けたセパラブルフラスコに合成例1で得られた重合体溶液（1）を23.35重量部、カーボンブラックMA-100R（三菱化学（株）製）20重量部、エチルセロソルブアセテート56.65重量部をそれぞれ仕込み、分散しさらにSUS製ビーズ1000重量部をフラスコ内に仕込んだ。回転数300rpmで攪拌しながら160℃で2時間グラフト化を行った。反応後さらにエチルセロソルブアセテートを100重量部加え均一に分散させた。その後、反応内容物とSUS製ビーズを分離し、カーボンブラックグラフトポリマー分散溶液（1）を得た。

#### 【0220】実施例2

実施例1と同様の装置に重合体溶液（2）を23.35重量部、カーボンブラックMA-100R（三菱化学（株）製）20重量部、ブチルセロソルブ56.65重量部をそれぞれ仕込み、実施例1と同様の方法にてカーボンブラックグラフトポリマー分散溶液（2）を得た。

#### 【0221】比較例1

比較合成例1で得られた比較用重合体溶液（1）を用いて、実施例1と同様の過程を経て、比較用カーボンブラック混合溶液（1）が得られた。

#### 【0222】比較例2

50 実施例1と同様の装置に比較合成例2で得られた比較用重合体（1）6.67重量部、カーボンブラックMA-100R（三菱化学社製）20重量部およびエチルセロソルブアセテート73.33重量部をそれぞれ仕込み、分散し、さらにSUS製ビーズ1,000重量部をフラスコ内に仕込んだ。以降、実施例1と同条件で反応を行



(23)

43

い、反応後エチルセロソルブアセートを100重量部加え、均一に分散させた。その後、反応内容物とSUS製ビーズを分離し、比較用カーボンブラックグラフトポリマー分散溶液(2)が得られた。

【0223】実施例3～4および比較例3～4

得られたカーボンブラックグラフトポリマー分散溶液

(1) 16重量部に、感光性樹脂としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート4重量部、光重合開始剤としてイルガキュア369(チバガイギー社製)0.15重量部、および希釈剤としてエチルセロソルブアセート20重量部を加え、均一に分散して、光硬化性組成物(1)を得た。

【0224】同様の手法にて、また、カーボンブラックグラフトポリマー分散溶液(1)の代わりにそれぞれカーボンブラックグラフトポリマー分散溶液(2)を用いて光硬化性組成物(2)を、比較用カーボンブラック分散溶液(1)を用いて比較用光硬化性組成物(1)を、また比較用カーボンブラックグラフトポリマー分散溶液(2)を用いて比較用光硬化性組成物(2)を得た。

【0225】これらに関し以下の方法による評価を行った。結果を表1および表2に示す。

【0226】＜分散安定性＞各溶液をφ18mmのバイレックス製試験管に入れて保持し、室温で6カ月間放置して分散安定性を比較した。

【0227】＜現像性＞各溶液をガラス基板に、乾燥膜\*

44

\*厚が1μmになるようにスピナーで塗布し、塗布膜を100℃で10分間プレバイクした。得られた乾燥塗膜をアセトンを用いて1分間現像を行い、残存する樹脂を目視で評価した。

【0228】＜光硬化性＞各溶液をガラス基板に、乾燥膜厚が1μmになるようにスピナーで塗布し、塗布膜を100℃で10分間プレバイクした。得られた皮膜を10μmのライン/スペースのフォトマスクを用いて超高圧水銀灯で500mJ露光した後、アセトン中に浸漬し、パターン形成の様子を観察した。

【0229】

【表1】

	分散安定性
カーボンブラックグラフトポリマー分散液(1)	沈降物なし
カーボンブラックグラフトポリマー分散液(2)	沈降物なし
比較用カーボンブラック分散液(1)	沈降物多少あり
比較用カーボンブラックグラフトポリマー分散液(2)	沈降物多少あり

【0230】

【表2】

	現像性	光硬化性
光硬化性組成物(1)	未現像部なし	未硬化部なし
光硬化性組成物(2)	未現像部なし	未硬化部なし
比較用光硬化性組成物(1)	未現像部多量有	未硬化部多量有
比較用光硬化性組成物(2)	未現像部少量有	未硬化部少量有

【0231】実施例5

実施例2で得られたカーボンブラックグラフトポリマー分散溶液(2)360部、アルカリ可溶性スチレン-アクリル樹脂(J-682、ジョンソンポリマー(株)社製)25部、テトラエチレングリコールジメタクリレート20部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート7部、イルガキュア907(Irgacure 907、チバガイギー社製)5部を加え、均一に分散させて、アルカリ可溶性光硬化性組成物を得た。この溶液をガラス基板に乾燥膜厚が1μmになるようにスピナーで塗布し、100℃で1分間ホットプレートにてプレバイクした。得られた乾燥塗膜を2重量%KOH水溶液を用いて現像を行なったところ良好な現像性が得られた。また得られた乾燥塗膜を10μmのライン/スペースのフォトマスクを用いて、超高圧水銀灯で500mJ露光した後、2重量%KOH水溶液に浸漬しパターン形成の様子を観察したところ、露光部位には未硬化部分は認められなかった。

【0232】参考例1

合成例1で得られた重合体(1)6.67重量部、カーボンブラックMA-100R(三菱化学(株)製)20重量部、ブチルセロソルブ73.33重量部を用いて実施例1と同様の方法に基づきカーボンブラック含有率20%のカーボンブラックグラフトポリマー分散溶液

(3)を得た。このものを実施例1と比較すると、分散溶液(3)では相分離を起こす形で沈降し、分散媒液の選択があまり適当でなかったことが示された。

【0233】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法であるから、簡便な

(24)

45

操作にて、カーボンブラックの官能基と前記重合体の反応性基との反応を効率よく生起させることができ、該重合体が固体微粒子表面に有効にグラフト化され、かつ得られたカーボンブラックグラフトポリマーにおいて表面に結合したグラフト鎖は、目的媒体に対する親和性の高いセグメント(B)が外側に露出するように配向されているので、目的媒体に対し高い親和性を付与することができる。また本発明の方法は、このように効率よくグラフト化がなされるために、多量の反応性ポリマーを必要とせず、得られるカーボンブラックグラフトポリマーにおいて、本来的に必要とされるカーボンブラックの特性を損なうこともない。本発明において、前記セグメント(A)の有する反応性基が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものであると、より確実に反応性ポリマーを固体微粒子表面に結合させることができ、より優れた表面改質処理効果を得ることができる。

【0234】本発明において、前記セグメント(A)が少なくとも反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られ、炭素-炭素結合を有する主鎖を含有するものである、特に重合鎖中に芳香環を含有するものである、さらには、前記セグメント(A)が、芳香環を有するビニル系単量体を50モル%以上含みかつ反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られたものであると、より確実にかつ効率よく当該重合体をカーボンブラックにグラフト化することができる。

【0235】また、本発明において前記セグメント(B)が、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリエーテル構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル構造、ポリエステル構造、ポリアルキレン構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造からなる群から選ばれた少なくともいずれかのものを有するものであると、各種の目的媒体に対し、より優れた分散性を発揮できるものとなる。

【0236】さらに本発明において、カーボンブラックの平均粒子径が0.0005~0.4 $\mu$ mの範囲内であると、得られるカーボンブラックグラフトポリマーの平均粒径を0.001~0.5 $\mu$ m程度とすることができ、より分散性に優れ、かつ各種の用途に有用なものとする事ができる。

【0237】また本発明において、前記カーボンブラック100重量部に対して、前記重合体1~1000重量

46

部がグラフト化されてなるものであると、本来的に必要とされるカーボンブラックの特性にほとんど影響を及ぼすことなく、表面性状を良好に改質できる。

【0238】本発明において、カーボンブラックが、カルボキシル基を有するもの、さらにはカーボンブラックがpH6未満の酸性カーボンブラックであると、より確実にかつ安定して前記重合体をグラフト化することができる。

【0239】また本発明は、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A')と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A')よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B')とをフトリマーの製造方法であるから、前記第1発明と同様に、簡便な操作にて、カーボンブラックの官能基と前記重合体の反応性基との反応を効率よく生起させることができ、該重合体が固体微粒子表面に有効にグラフト化され、かつ得られたカーボンブラックグラフトポリマーにおいて表面に結合したグラフト鎖は、目的媒体に対する親和性の高いセグメント

(B)が外側に露出するように配向されているので、目的媒体に対し高い親和性を付与することができる。また、この方法によれば、反応系において、特に目的媒体ないしこれに近い性状を有する分散媒液を使用する必要はなく、またこれら成分のみを溶融混練することによっても有効なグラフト化が可能である。

【0240】さらに、本発明は、分散媒体となる樹脂成分とカーボンブラックとを、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記樹脂成分に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体と共に、溶融混練することを特徴とするカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法であるから、得られる製品におけるカーボンブラックの分散性は良好なものであり、より簡便な操作にて所望の製品を得ることができる。

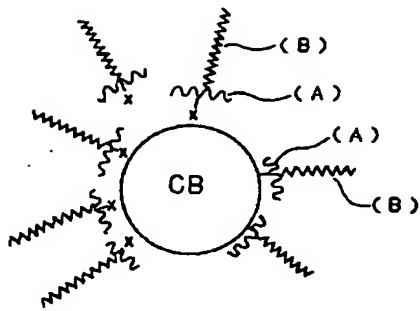
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法におけるカーボンブラック表面近傍における状態を模式的に示す図である。

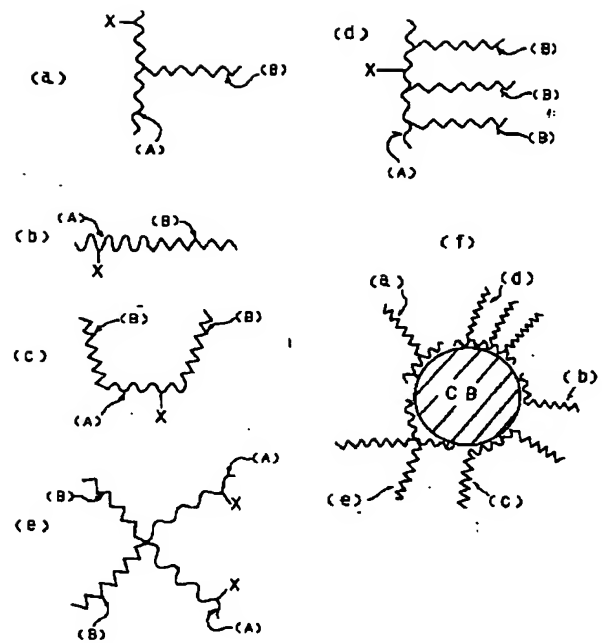
【図2】 (a)~(e)は、本発明において用いられるブロックないしグラフト型重合体の各種構造例を模式的に示す図であり、また(f)は、これらの各種のブロックないしグラフト型の重合体がカーボンブラック粒子(CB)表面へ結合した状態を模式的に示す図である。

(25)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 松田 立人  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成14年1月9日(2002.1.9)

【公開番号】特開平9-59331  
【公開日】平成9年3月4日(1997.3.4)  
【年通号数】公開特許公報9-594  
【出願番号】特願平8-24506  
【国際特許分類第7版】  
C08F 292/00 MCQ  
【FI】  
C08F 292/00 MCQ

【手続補正書】

【提出日】平成13年7月26日(2001.7.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 目的媒体に対する分散性の改良されてなるカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法であって、前記目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント

(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項2】 前記セグメント(A)の有する反応性基が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものである請求項1に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項3】 前記セグメント(B)が、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリエーテル構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル構造、ポリエステル構造、ポリアルキレン構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造からなる群から選ばれた少なくともいずれかのものを有するものである請求項1または2に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項4】 カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A')と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A')よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント

(B')とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により得られてなるカーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項6】 請求項5に記載のカーボンブラックグラフトポリマーを着色剤成分として含有してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 請求項5に記載のカーボンブラックポリマーを含んでなる光硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 分散媒体となる樹脂成分とカーボンブラックとを、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記樹脂成分に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体と共に、溶融混練することを特徴とするカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書2

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記(1)～(8)により達成される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】削除

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【手続補正5】

(2)

3  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0016  
 【補正方法】削除  
 【手続補正6】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0017  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【0017】(3) 前記セグメント(B)が、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリエーテル構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル構造、ポリエステル構造、ポリアルキレン構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造からなる群から選ばれた少なくともいずれかのものを有するものである上記(1)または(2)に記載のカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。  
 【手続補正7】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0018  
 【補正方法】削除  
 【手続補正8】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0019  
 【補正方法】削除  
 【手続補正9】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0020  
 【補正方法】削除  
 【手続補正10】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0021  
 【補正方法】削除  
 【手続補正11】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0022  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【0022】(4) カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A<sup>1</sup>)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A<sup>1</sup>)よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B<sup>1</sup>)とを有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とするカーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。  
 【手続補正12】  
 【補正対象書類名】明細書

4  
 【補正対象項目名】0023  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【0023】(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の製造方法により得られてなるカーボンブラックグラフトポリマー。  
 【手続補正13】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0024  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【0024】(6) 上記(5)に記載のカーボンブラックグラフトポリマーを着色剤成分として含有してなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。  
 【手続補正14】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0025  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 20 【0025】(7) 上記(5)に記載のカーボンブラックグラフトポリマーを含んでなる光硬化性樹脂組成物。  
 【手続補正15】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0026  
 【補正方法】削除  
 【手続補正16】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0027  
 30 【補正方法】削除  
 【手続補正17】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0028  
 【補正方法】削除  
 【手続補正18】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0029  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 40 【0029】(8) 分散媒体となる樹脂成分とカーボンブラックとを、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりも前記樹脂成分に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体と共に、溶融混練することを特徴とするカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法。